



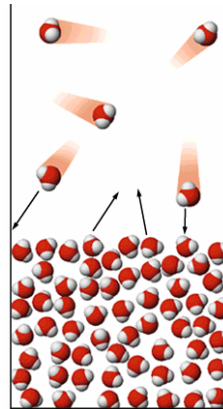
FACOLTÀ DI FARMACIA

Termodinamica chimica

Proprietà colligative

Elettroliti

C. A. Mattia



Proprietà colligative

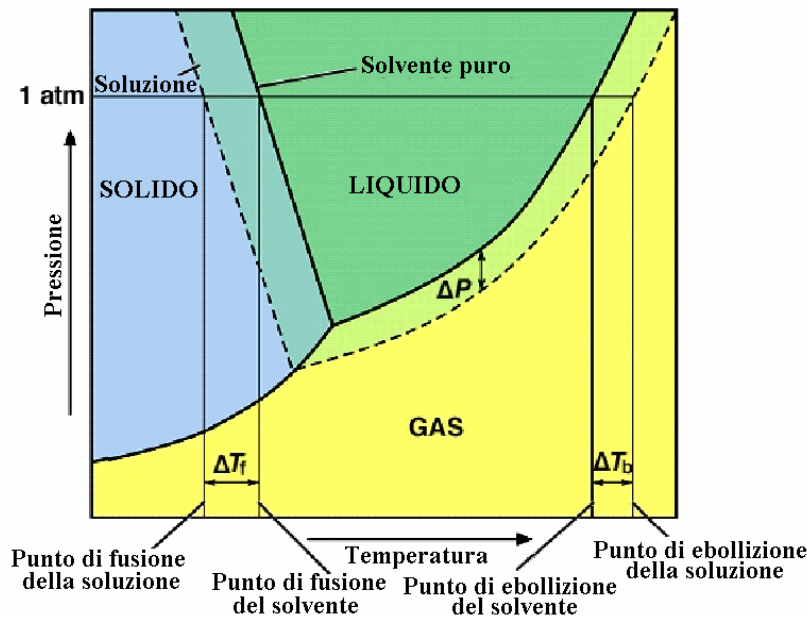


- Se si aggiunge un soluto in un solvente le proprietà del solvente cambiano.
- Si chiamano proprietà colligative quelle proprietà del solvente che dipendono solo dal numero di molecole di soluto ma non dalla loro identità.
 - Innalzamento Ebullioscopico
 - Abbassamento Crioscopico
 - Pressione Osmotica
 - (Solubilità)

C. A. Mattia

2

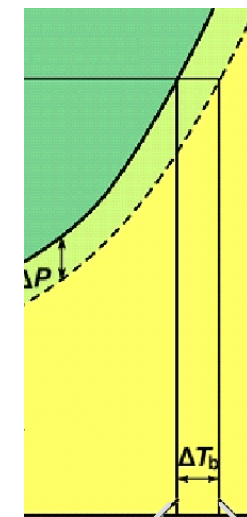
Variazione della pressione di vapore



C. A. Mattia

3

Innalzamento ebullioscopico



- Se assumiamo che il soluto B non sia volatile è possibile valutare l'innalzamento del punto di ebollizione.
- $\Delta T = K_{eb} m_B$ ($\Delta T = K' x_B$)
- $K_{eb} = M_A R T^{*2} / \Delta_{vap} H_A$

Quando si deve mettere il sale nell'acqua per la pasta?

C. A. Mattia

4

Innalzamento ebullioscopico



$$\Delta T = K_{eb} m_B \quad (\Delta T = K' x_B)$$

$$K_{eb} = M_A R T^{*2} / \Delta_{vap} H_A$$

$$\mu_{(g)} = \mu_{(l)} + RT \ln x_A$$

$$\ln(1-x_B) = \mu_{(g)} - \mu_{(l)} = \Delta_{vap} G/RT = \Delta_{vap} H/RT - \Delta_{vap} S$$

$$\ln(1) = \Delta_{vap} H/RT^* - \Delta_{vap} S$$

$$\ln(1-x_B) - \ln(1) = \Delta_{vap} H/R(1/T-1/T^*)$$

$$x_B \ll 1 \Rightarrow \ln(1-x_B) \approx -x_B \quad x_B \approx n_B/n_A = m_B M_A$$

$$-(1/T-1/T^*) = (T-T^*)/TT^* \approx \Delta T/T^{*2} \quad (\Delta T = T-T^*)$$

$$\Delta T \approx (M_A R T^{*2} / \Delta_{vap} H) m_B = K_B m_B$$

Abbassamento crioscopico



- Se assumiamo che il soluto B non si scioglia nel solido è possibile valutare l'abbassamento del punto di fusione.

$$\Delta T = K_{crio} m_B$$

$$K_{crio} = M_A R T^{*2} / \Delta_{fus} H_A$$

$$\Delta T = K' x_B; \quad x_B \approx n_B/n_A = m_B M_A$$

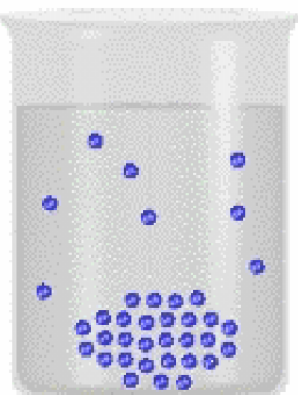
$$K' \approx R T^{*2} / \Delta_{fus} H_A$$

$$K_{crio} = M_A K'$$

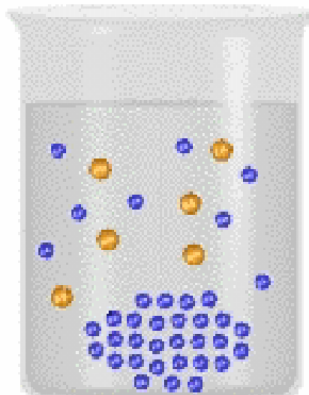
Abbassamento crioscopico



- Il soluto rende più difficile costruire il reticolo cristallino solido e quindi diminuisce il punto di fusione.



Acqua pura (senza soluto)

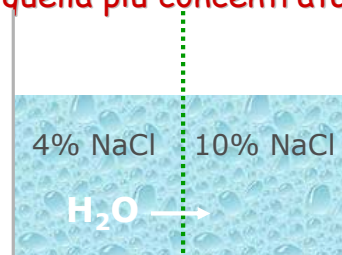


Soluzione di glicole etilenico in acqua

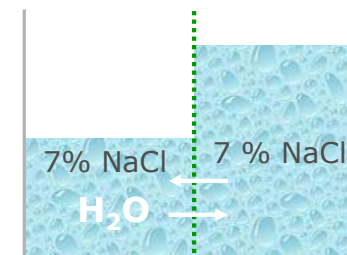
Osmosi



- L'Osmosi è il passaggio spontaneo di un solvente puro verso una soluzione, separata da una membrana semipermeabile.
- Una membrana semipermeabile permette il passaggio del solvente ma non del soluto.
- Il solvente passa dalla soluzione meno concentrata a quella più concentrata.

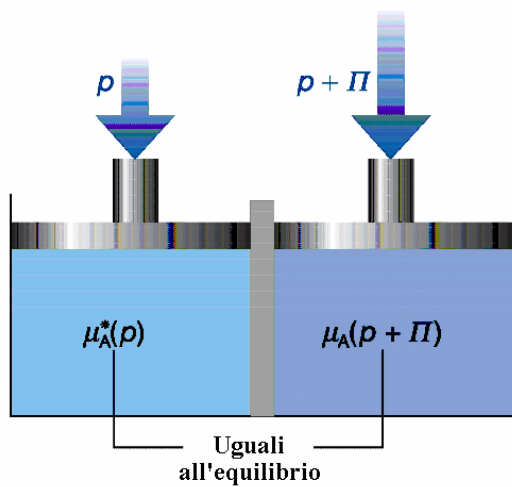


Membrana Semipermeabile



Equilibrio

Pressione osmotica



- La pressione osmotica è quella pressione che, aggiunta a quella atmosferica, è necessaria per impedire il passaggio del solvente attraverso la membrana semipermeabile.
- La pressione osmotica si indica con Π .

$$\Pi V = n_{\text{soluto}} RT$$

C. A. Mattia

9

Pressione osmotica e sangue



- Le pareti cellulari sono membrane semipermeabili.
- La pressione osmotica non può cambiare, altrimenti le cellule vengono danneggiate.
- Il flusso di acqua da un globulo rosso verso l'ambiente deve essere all'equilibrio.
- Una soluzione **isotonica** ha la stessa pressione osmotica delle cellule del sangue.



5% glucosio e 0.9% NaCl

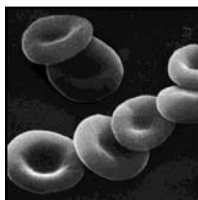
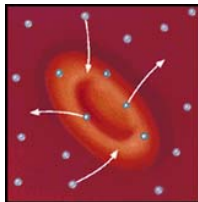
C. A. Mattia

10

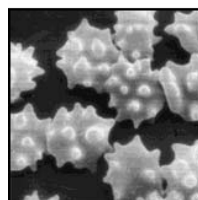
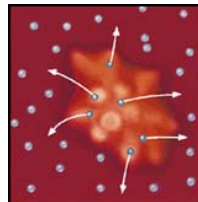
Osmosi e globuli rossi



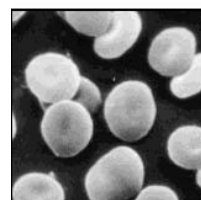
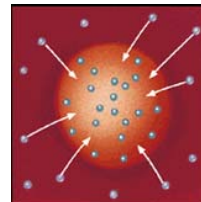
Soluzione isotonica
I globuli rossi hanno la stessa concentrazione del liquido circostante



Soluzione ipertonica
La concentrazione esterna è più alta: **raggrinzimento**



Soluzione ipotonica
la concentrazione esterna è più bassa: **emolisi**



C. A. Mattia

11

Dialisi



- Si parla di **dialisi** quando il solvente e alcune molecole di soluto (in generale piccole) passano attraverso una membrana semipermeabile.
- Grandi molecole e particelle non passano.
- L'**emodialisi** (rene artificiale) è usata in medicina per rimuovere delle sostanze (ad esempio urea) in concentrazione **tossiche** (in chimica non esistono sostanze tossiche, ma solo concentrazioni tossiche).

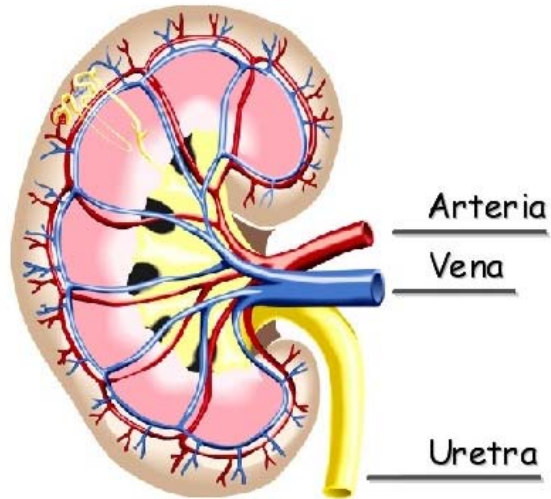
C. A. Mattia

12

Reni e dialisi



- I prodotti di scarto trasportati dal sangue vengono dializzati dai reni attraverso una membrana semipermeabile. Attraverso dei tubuli vengono eliminati nell'urina.
- Nel rene artificiale questa operazione viene effettuata artificialmente.



Il naufrago



Un marinaio naufraga su un'isola deserta senza acqua dolce da bere. Sa che i soccorsi arriveranno in 8 giorni, ma che senz'acqua può sopravvivere solo per 7 giorni.

Con il vento a favore tuttavia, la nave di salvataggio arriva già dopo 5 giorni, ma trova il marinaio morto sulla spiaggia.

Cosa è successo?

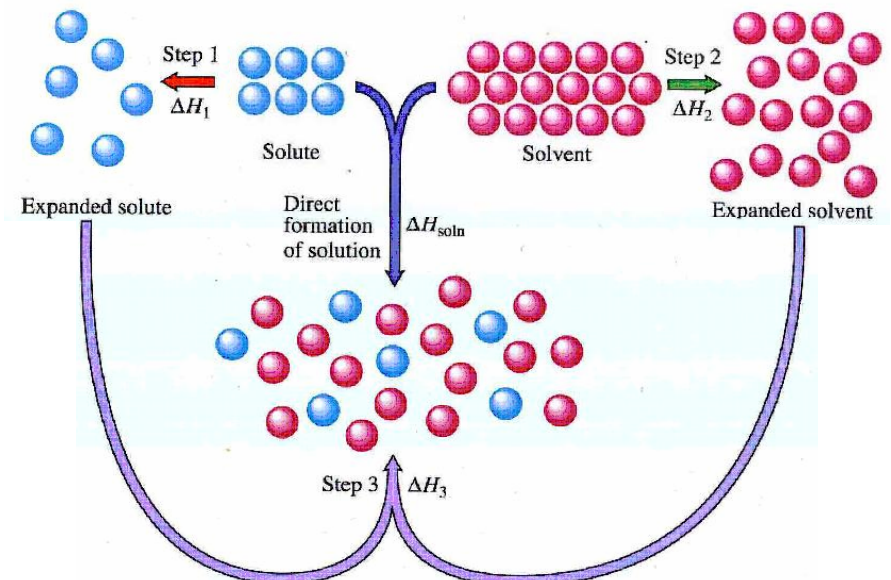
Sperando di sopravvivere più a lungo, il marinaio ebbe la pessima idea di bere acqua del mare.

Chimica fisica in cucina



- Cosa consiglia la chimica fisica per una macedonia perfetta?
- Spargere lo zucchero sulle fragole tagliate, e solo in seguito aggiungere il limone (antiossidante).

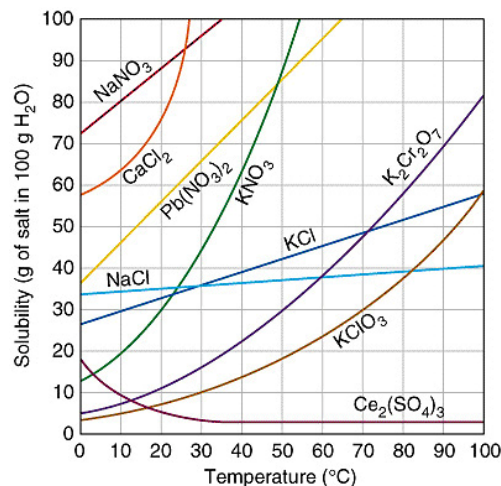
Solubilità



Solubilità dei solidi



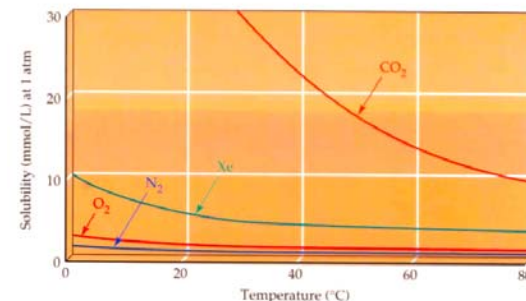
- Per la maggior parte dei sali la solubilità aumenta all'aumentare della temperatura.
- Alcuni sali hanno una entalpia di soluzione negativa e quindi diminuiscono la loro solubilità all'aumentare della temperatura.



Solubilità dei gas



- La solubilità dei gas in acqua di solito diminuisce con la temperatura.
- In altri solventi può anche aumentare.



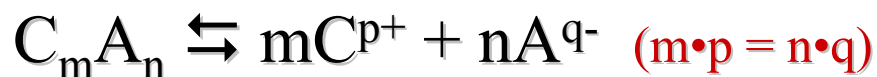
L'acqua degli impianti industriali deve venir raffreddata prima di essere gettata nell'ambiente.



Soluzioni elettrolitiche



- Un elettrolita è un composto chimico che in soluzione si dissocia dando origine a specie cariche: i cationi carichi positivamente e gli anioni carichi negativamente.



- Gli elettroliti sono classificabili in elettroliti forti e deboli, sostanzialmente in dipendenza della grandezza della costante di equilibrio per la reazione di solvatazione (o dissociazione).

Soluzioni di elettroliti



- Da molti punti di vista le soluzioni elettrolitiche non sembrerebbero diverse dalle soluzioni di non elettroliti, e le reazioni di dissociazione non dovrebbero meritare alcuna descrizione speciale.
- In realtà, esiste una differenza molto significativa, che è di natura sostanzialmente pratica: le soluzioni elettrolitiche devono rispettare il principio di elettroneutralità, vale a dire non è possibile che esista un numero di cariche positive significativamente diverso dal numero di cariche negative.

Elettroneutralità



- La principale conseguenza è la riduzione del numero di componenti, nel senso della regola delle fasi: non è possibile variare indipendentemente la popolazione dei cationi rispetto a quella degli anioni.
- Pertanto le grandezze molari parziali che sono definite come variazioni infinitesime indipendenti rispetto al numero di moli, a parità del numero di moli di tutte le altre specie, perdono di significato.
- Ovvero non è possibile misurare il potenziale chimico di una specie carica lasciando inalterate le concentrazioni delle specie con carica opposta.

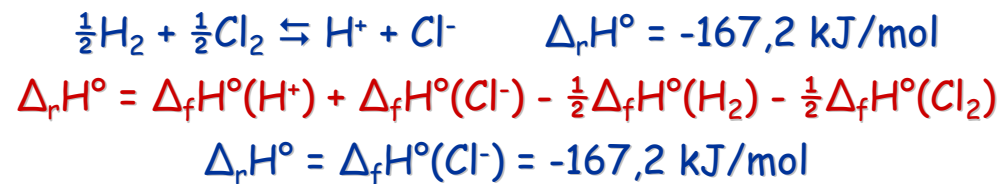
C. A. Mattia

21

Ioni in soluzione



- Non potendo studiare gli ioni separatamente, non possiamo misurare le grandezze termodinamiche di formazione dei singoli ioni.
- Si assegna arbitrariamente alla specie H^+ il valore zero per l'entalpia, l'entropia, ... molare standard di formazione.



- In modo analogo si ricavano i $\Delta_f S^\circ$, $\Delta_f G^\circ$, ...

C. A. Mattia

22

Attività ionica



- Per una soluzione ideale di NaCl si ha:

$$\mu_{NaCl} = \mu_{Na^+} + \mu_{Cl^-}$$

- dove $\mu_{Na^+} = \mu_{Na^+}^\circ + RT \ln[Na^+]$, ...
- Per un sale di formula generale $C_{v_+}A_{v_-}$ che si dissocia in ioni con carica z_+ e z_- il potenziale chimico è dato da: $\mu = v_+\mu_+ + v_-\mu_-$
- Le concentrazioni degli ioni sono:
 $c_+ = v_+c$ $c_- = v_-c$ (c è la concentrazione del sale).

$$\mu = v_+\mu_+^\circ + v_-\mu_-^\circ + RT \ln c_+^{v_+} c_-^{v_-}$$

$$c_{\pm} = (c_+^{v_+} c_-^{v_-})^{1/v} \quad v = v_+ + v_- \quad \text{Concentrazione ionica media}$$

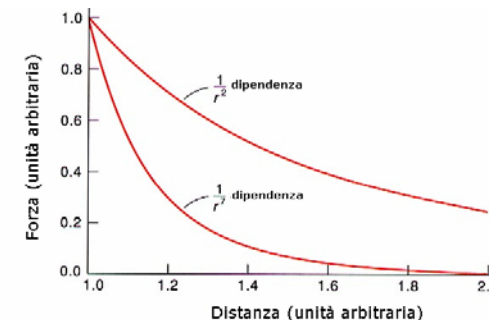
C. A. Mattia

23

Soluzioni non ideali



- La maggior parte delle soluzioni di elettroliti non si comporta idealmente anche in soluzioni molto diluite.
- Tra specie non cariche le forze dipendono dalla distanza elevata a -7.
- Tra specie cariche la dipendenza è dalla distanza elevata a -2 (legge di Coulomb).



C. A. Mattia

24

Attività ionica media

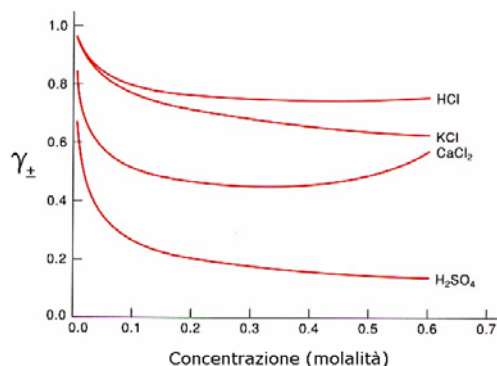


- In modo analogo alla concentrazione ionica media si definisce l'attività ionica media:

$$a_{\pm} = (a_{+}^{v_{+}} a_{-}^{v_{-}})^{1/v}$$

- e il coefficiente di attività medio:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^{v_{+}} \gamma_{-}^{v_{-}})^{1/v}$$



C. A. Mattia

5

Debye-Hückel



- Dissociazione completa.
- Ogni ione è circondato da ioni di carica opposta che formano *un'atmosfera ionica*.
- La presenza dell'atmosfera ionica attenua il potenziale chimico degli ioni.
- Per una soluzione diluita si può ricavare la relazione (legge limite):

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_{+} z_{-}| A I^{1/2}$$

dove A è una costante dipendente dal solvente e dalla temperatura (0,509 per H_2O a 298K) e I è la **forza ionica**.

C. A. Mattia

26

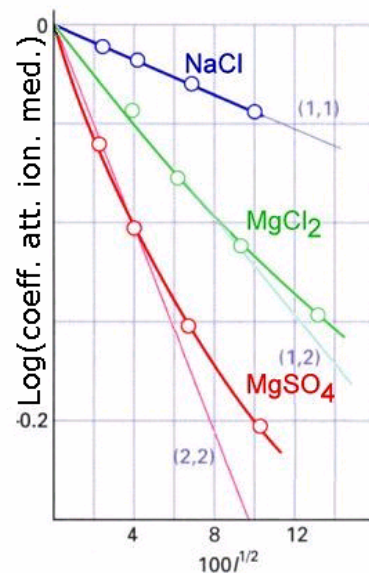
Forza ionica



$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

m_i = conc. molale
specie i

z_i = carica della
specie i



C. A. Mattia

27

Debye-Hückel: equazione estesa



$$\log \gamma_i = \frac{-A z_i^2 I^{1/2}}{1 + B a_0 I^{1/2}}$$

dove:

z_i è la carica dello ione.

$B \equiv$ costante (p e T dipendente)

$= 0.33 \cdot 10^8$ a $25^\circ C$ e a 1 bar.

$a_0 \equiv$ costante che dipende dal tipo di ione

- in teoria, a_0 è il raggio dello ione idratato (cm).

- in pratica a_0 è un parametro che viene ricavato.

valori tipici di a_0 sono: $3.5 \cdot 10^{-8}$ (K^+ , Cl^-);

$5.0 \cdot 10^{-8}$ (Ca^{2+})

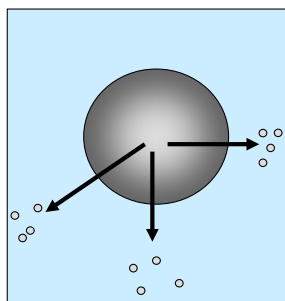
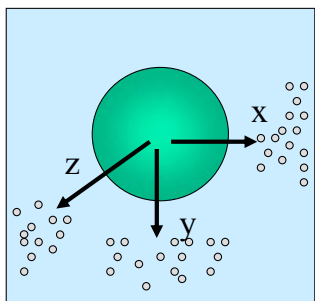
C. A. Mattia

28

Diffusione non ionica



Diffusione del saccarosio dalla goccia (ambiente 1) all'acqua circostante (ambiente 2) secondo le tre direzioni x, y, z



FLUSSO Φ = quantità di molecole che attraversano la superficie immaginaria di separazione nell'unità di tempo

Flusso unidirezionale uscente dalla goccia Φ_{1-2}

Flusso unidirezionale entrante nella goccia Φ_{2-1}

Flusso netto:
 $\Phi_n = \Phi_{1-2} - \Phi_{2-1}$

Flusso per Unità di Area:
 $J = \Phi/A$

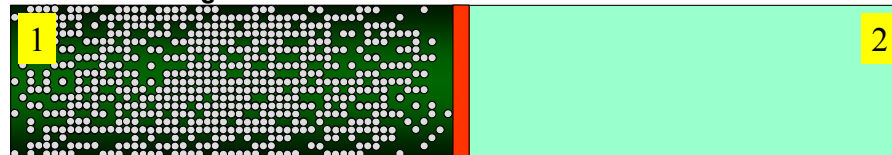
Il flusso per unità di area J è direttamente proporzionale alla Forza X e a un coefficiente di proporzionalità L

$$J = LX$$

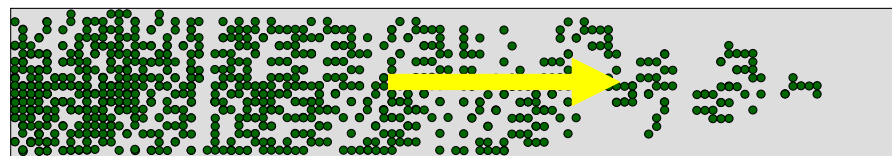
Diffusione non ionica



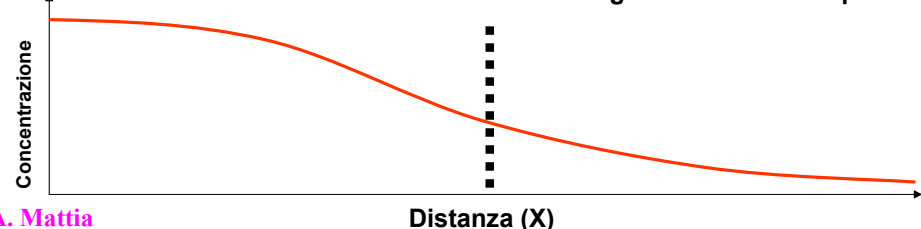
Soluzione omogenea di saccarosio in metà cilindro



Diffusione del saccarosio secondo l'asse X



Profilo di concentrazione del saccarosio lungo il cilindro al tempo t



Legge di Fick



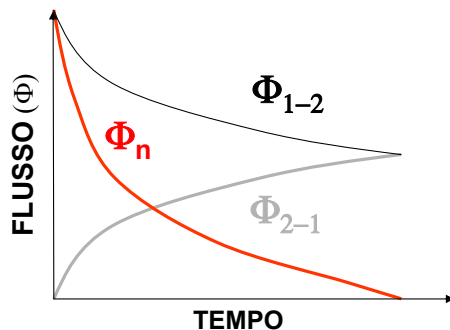
La concentrazione di saccarosio col tempo raggiunge l'equilibrio. Prima dell'equilibrio sarà diversa in ogni sezione perpendicolare all'asse di diffusione (x).

Per ogni tratto infinitesimo dx ci sarà una caduta infinitesima di concentrazione dc che darà luogo al flusso infinitesimo dn/dt (flusso di moli di saccarosio dn che passano nel tempo infinitesimo dt).

Il flusso è tanto maggiore quanto maggiore è l'area del cilindro A e quanto maggiore è la capacità di diffondere delle molecole espressa dal coefficiente di diffusione D che tiene conto sia dell'energia cinetica delle molecole sia degli attriti che esse incontrano muovendosi.

$$dn/dt = -AD dc/dx$$

dn/dt è il gradiente di concentrazione



Trasporto attivo



I soluti si muovono contro un gradiente di concentrazione e termodinamicamente il processo non è spontaneo.

È richiesta energia metabolica (ATP)

Tipi di trasporto attivo

■ **Trasporto attivo primario**

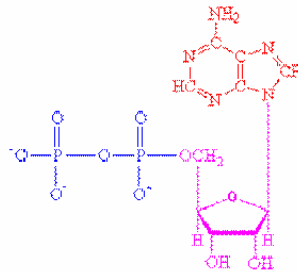
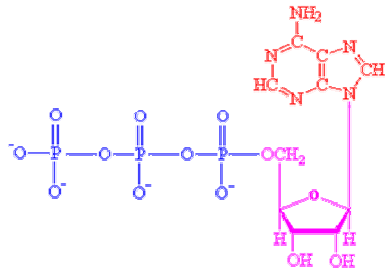
■ **Trasporto attivo secondario**

ATP e ADP



ATP Adenosintrifosfato

ADP Adenosindifosfato



La reazione di idrolisi $ATP \rightarrow ADP$ è esoergonica.

Quando necessita energia l'idrolisi dell'ATP, in presenza di un opportuno enzima, assicura lo svolgimento di molte reazioni biochimiche.

A sua volta l'ATP trae origine dall'ADP per effetto di reazioni altamente esoergoniche.

C. A. Mattia

33

Trasporto attivo primario



- Presenza di un enzima capace di idrolizzare l'ATP (una ATPasi).
- La pompa Na^+/K^+ ATPasi consiste di 2 subunità principali (α e β).

Subunità α = 1000 aa; 110 Kda.

Contiene i siti di legame per Na^+ e ATP e un sito di fosforilazione nel dominio citoplasmatico; nel dominio extracellulare ha i siti di legame per il K^+ e la ouabaina.

subunità β = 300 aa, senza attività enzimatica e di trasporto.

La sua associazione con la α -subunità è necessaria per l'attività della pompa in quanto stabilizza la subunità α all'interno della membrana.

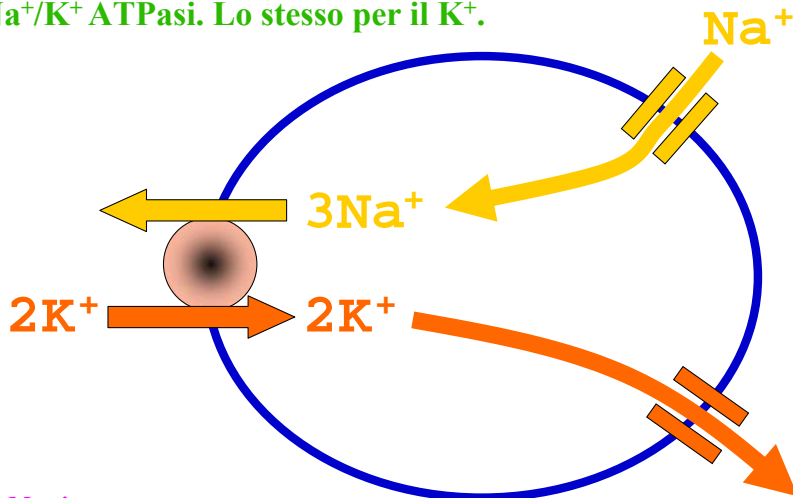
C. A. Mattia

34

Stato stazionario



La velocità con cui il Na^+ entra nella cellula, muovendosi passivamente secondo il suo gradiente elettrochimico, coincide con la velocità di uscita del Na^+ dalla cellula mediante la pompa Na^+/K^+ ATPasi. Lo stesso per il K^+ .



C. A. Mattia

35

Ruolo della Na^+/K^+ ATPasi



Crea gradienti per Na^+ e K^+ necessari per:

- Potenziali d'azione
- Potenziali sinaptici
- Potenziali generatori

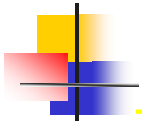
- I gradienti del Na^+ sono importanti per i trasporti attivi secondari di:

Soluti organici (glucosio, aminoacidi),

Ca^{2+} , Cl^- , H^+ .

C. A. Mattia

36



Mecanismi di trasporto

